

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-68623

(P2004-68623A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷

F01N 3/08
F01N 3/02
F01N 3/18
F01N 3/20
F01N 3/24

F1

F01N 3/08 B 3G090
F01N 3/02 301E 3G091
F01N 3/18 E 3G301
F01N 3/20 E
F01N 3/24 E

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-225219(P2002-225219)

(22) 出願日

平成14年8月1日(2002.8.1)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100092624

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 大橋 伸基

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 3G090 AA01 AA03 EA01 EA02

最終頁に続く

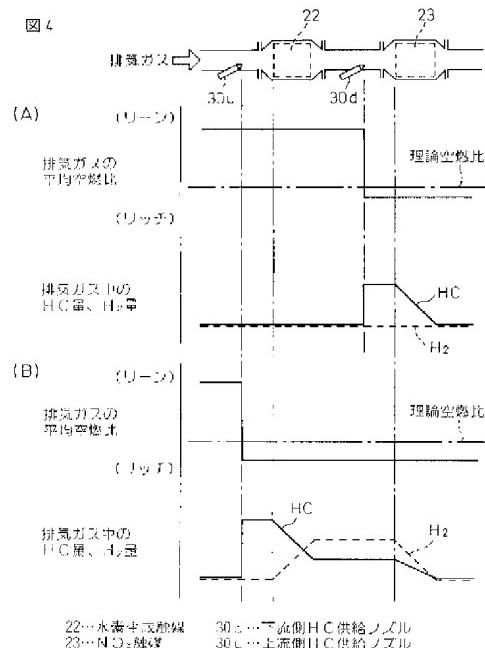
(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置及び排気浄化方法

(57) 【要約】

【課題】簡単な構成でもって、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を速やかに減少させる。

【解決手段】リーン空燃比のもとで燃焼が継続される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒22を配置し、水素生成触媒22下流の排気通路内に NO_x 触媒23を配置する。 NO_x 触媒23内の蓄積 NO_x 量を減少させるべきときには、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比がリッチに切り替えられるように、下流側H C供給ノズル30dから炭化水素を供給する。 NO_x 触媒23内の蓄積S O_x量を減少させるべきときには、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの空燃比がリッチに切り替えられるように、上流側H C供給ノズル30uから炭化水素を供給し、それにより、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガス中に水素H₂が含まれるようにする。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の NO_x を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている NO_x を還元して蓄えている NO_x の量が減少する NO_x 触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を NO_x 触媒上流の排気通路内に配置し、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するよう 10 にした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2】

水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、該炭化水素供給ノズルから水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3】

水素生成触媒と NO_x 触媒間の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、 NO_x 触媒内に蓄えられている NO_x を還元しつつ NO_x 触媒内に蓄えられている NO_x の量を減少させるべきときには、 NO_x 触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、該の炭化水素供給ノズルから水素生成触媒と NO_x 触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。 20

【請求項 4】

前記 NO_x 触媒が、流入する排気ガス中の微粒子を捕集するためのパティキュレートフィルタ上に担持されている請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 5】

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の NO_x を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている NO_x を還元して蓄えている NO_x の量が減少する NO_x 触媒が配置されており、流入する炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を用意し、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触させた後に NO_x 触媒内に流入せしめ、 NO_x 触媒内に蓄えられている NO_x を還元しつつ NO_x 触媒内に蓄えられている NO_x の量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触させることなく NO_x 触媒内に流入せしめる、各段階を備えた内燃機関の排気浄化方法。 30

【請求項 6】

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の NO_x を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている NO_x を還元して蓄えている NO_x の量が減少する NO_x 触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を NO_x 触媒上流の排気通路内に配置し、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するための上流側炭化水素供給ノズルと、 NO_x 触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒と NO_x 触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するための下流側炭化水素供給ノズルとを具備し、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズル又は下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給すると共に、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルをこれら上流側炭化水素供給ノズルと下流側炭化水素供給ノズルとの間で 40

選択的に切り替えるようにした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 7】

NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルを NO_x 触媒の温度に応じて選択的に切り替えるようにした請求項 6 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 8】

NO_x 触媒の温度が、 NO_x 触媒から単位時間当たりに排出される硫化水素の量が許容最大量になる上限温度よりも低いときには NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給し、 NO_x 触媒の温度が前記上限温度よりも高いときには NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給するようにした請求項 7 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関の排気浄化装置及び排気浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の NO_x を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている NO_x を還元して蓄えている NO_x の量が減少する NO_x 触媒を配置し、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために、 NO_x 触媒に水素 H_2 を供給するようにした内燃機関が公知である（特許第2780596号公報参照）。イオウは NO_x 触媒内に硫酸塩の形で蓄えられるところ、 NO_x 触媒内に水素 H_2 を供給すれば炭化水素 HC や一酸化炭素 CO を供給するよりも容易に硫酸塩が分解する。そこでこの内燃機関では、 NO_x 触媒に水素 H_2 を供給するようにし、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量が速やかに減少されるようにしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の内燃機関では例えば水の電気分解を行う水素生成装置を必須とし、従って構成が複雑になるばかりかコストも増大する。

【0004】

そこで本発明の目的は、簡単な構成でもって、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を速やかに減少させることができる内燃機関の排気浄化装置及び排気浄化方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために 1 番目の発明によれば、燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中の NO_x を蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えている NO_x を還元して蓄えている NO_x の量が減少する NO_x 触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を NO_x 触媒上流の排気通路内に配置し、 NO_x 触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するようにしている。

【0006】

また、2 番日の発明によれば 1 番日の発明において、水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、該炭化水素供給ノズルから水素生成触媒上流の排気通路内に

炭化水素を供給するようにしている。

【0007】

また、3番目の発明によれば1番目の発明において、水素生成触媒とNO_x触媒間の排気通路内に炭化水素供給ノズルを配置し、NO_x触媒内に蓄えられているNO_xを還元しつつNO_x触媒内に蓄えられているNO_xの量を減少させるべきときには、NO_x触媒内に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチに切り替えられるように、該炭化水素供給ノズルから水素生成触媒とNO_x触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するようにしている。

【0008】

また、4番目の発明によれば1番目の発明において、前記NO_x触媒が、流入する排気ガス中の微粒子を捕集するためのパティキュレートフィルタ上に担持されている。

【0009】

また、前記課題を解決するために5番目の発明によれば、燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中のNO_xを蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えているNO_xを還元して蓄えているNO_xの量が減少するNO_x触媒が配置されており、流入する炭化水素から水素を生成する水素生成触媒を用意し、NO_x触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触させた後にNO_x触媒内に流入せしめ、NO_x触媒内に蓄えられているNO_xを還元しつつNO_x触媒内に蓄えられているNO_xの量を減少させるべきときには、排気ガス中に炭化水素を供給すると共に、該炭化水素を含む排気ガスを水素生成触媒に接触されることなくNO_x触媒内に流入せしめる、各段階を備えている。

【0010】

また、前記課題を解決するために6番目の発明によれば、燃焼室内で燃焼せしめられる混合気の空燃比がリーンに維持される内燃機関の排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに流入する排気ガス中のNO_xを蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えているNO_xを還元して蓄えているNO_xの量が減少するNO_x触媒を配置し、流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中の炭化水素から水素を生成する水素生成触媒をNO_x触媒上流の排気通路内に配置し、水素生成触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒上流の排気通路内に炭化水素を供給するための上流側炭化水素供給ノズルと、NO_x触媒内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように水素生成触媒とNO_x触媒間の排気通路内に炭化水素を供給するための下流側炭化水素供給ノズルとを具備し、NO_x触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズル又は下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給すると共に、NO_x触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルをこれら上流側炭化水素供給ノズルと下流側炭化水素供給ノズルとの間で選択的に切り替えるようにしている。

【0011】

また、7番日の発明によれば6番日の発明において、NO_x触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために炭化水素を供給する炭化水素供給ノズルをNO_x触媒の温度に応じて選択的に切り替えるようにしている。

【0012】

また、8番日の発明によれば7番日の発明において、NO_x触媒の温度が、NO_x触媒から単位時間当たりに排出される硫化水素の量が許容最大量になる上限温度よりも低いときにはNO_x触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために上流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給し、NO_x触媒の温度が前記上限温度よりも高いときにはNO_x触媒内に蓄えられているイオウの量を減少させるために下流側炭化水素供給ノズルから炭化水素を供給するようにしている。

10

20

30

40

50

【0013】

なお、本明細書では排気通路の或る位置よりも上流の排気通路、燃焼室、及び吸気通路内に供給された空気と、水素H₂、炭化水素HC及び一酸化炭素COのような還元剤との比をその位置における排気ガスの空燃比と称している。

【0014】**【発明の実施の形態】**

図1は本発明を圧縮着火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、本発明は火花点火式内燃機関にも適用することもできる。

【0015】

図1を参照すると、1は機関本体、2はシリンドラブロック、3はシリンドラヘッド、4はピストン、5は燃焼室、6は電気制御式燃料噴射弁、7は吸気弁、8は吸気ポート、9は排気弁、10は排気ポートを夫々示す。吸気ポート8は対応する吸気枝管11を介してサージタンク12に連結され、サージタンク12は吸気ダクト13を介して排気ターボチャージャ14のコンプレッサ15に連結される。吸気ダクト13内にはステップモータ16により駆動されるスロットル弁17が配置され、更に吸気ダクト13周りには吸気ダクト13内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置18が配置される。

【0016】

一方、排気ポート10は排気マニホールド19及び排気管20を介して排気ターボチャージャ14の排気タービン21に連結され、排気タービン21の出口は排気管20aを介してケーシング22aに接続され、ケーシング22aは排気管20bを介してケーシング23aに接続される。ケーシング22a内には後述する水素生成触媒22が収容され、ケーシング23a内には排気ガス中の微粒子を捕集するためのパティキュレートフィルタ23bが収容される。このパティキュレートフィルタ23b上には後述するNO_x触媒23が担持されている。更に、ケーシング23aには排気管20cが接続される。

【0017】

更に図1を参照すると、排気マニホールド19とサージタンク12とは排気ガス再循環（以下、EGRと称す）通路24を介して互いに連結され、EGR通路24内には電気制御式EGR制御弁25が配置される。また、EGR通路24周りにはEGR通路24内を流れれるEGRガスを冷却するための冷却装置26が配置される。

【0018】

一方、各燃料噴射弁6は燃料供給管6aを介して燃料リザーバ、いわゆるコモンレール27に連結される。このコモンレール27内へは電気制御式の吐出量可変な燃料ポンプ28から燃料が供給され、コモンレール27内に供給された燃料は各燃料供給管6aを介して燃料噴射弁6に供給される。コモンレール27にはコモンレール27内の燃料圧を検出するための燃料圧センサ29が取付けられ、燃料圧センサ29の出力信号に基づいてコモンレール27内の燃料圧が目標燃料圧となるように燃料ポンプ28の吐出量が制御される。

【0019】

更に、排気管20aには排気管20a内に炭化水素HCを供給するための上流側HC供給ノズル30uが取り付けられ、排気管20bには排気管20b内にHCを供給するための下流側HC供給ノズル30dが取り付けられる。本発明による実施例において、排気管20a、20b内に供給されるHCは燃料から形成されており、これらHC供給ノズル30u、30dは三方弁31を介して電気制御式の燃料ポンプ32に接続される。この三方弁31は燃料ポンプ32から吐出された燃料を、上流側HC供給ノズル30uと下流側HC供給ノズル30dとのうちいずれか一方に選択的に供給する。

【0020】

電子制御ユニット40はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス41によって互いに接続されたROM（リードオンリメモリ）42、RAM（ランダムアクセスメモリ）43、CPU（マイクロプロセッサ）44、入力ポート45及び出力ポート46を具備する。燃料圧センサ29の出力信号は対応するAD変換器47を介して入力ポート45に入力される。NO_x触媒23下流の排気管20cにはNO_x触媒23から流出した排気ガスの

10

20

30

40

50

温度を検出するための温度センサ48が取り付けられ、温度センサ48の出力電圧は対応するA D変換器47を介して入力ポート45に入力される。この排気ガスの温度はN O_x触媒23の温度を表している。また、アクセルペダル50にはアクセルペダル50の踏み込み量に比例した出力電圧を発生する負荷センサ51が接続され、負荷センサ51の出力電圧は対応するA D変換器47を介して入力ポート45に入力される。更に入力ポート45にはクランクシャフトが例えば30°回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ52が接続される。

【0021】

一方、出力ポート46は対応する駆動回路53を介して燃料噴射弁6、ステップモータ16、E G R制御弁25、燃料ポンプ28, 32、及び三方弁31にそれぞれ接続される。

10

【0022】

水素生成触媒22は例えれば酸性質担体又はゼオライト担体上に担持された白金P tのような貴金属を具備する。この水素生成触媒22は流入する排気ガスの空燃比がリッチのときに流入する排気ガス中のH Cから水素H₂を生成し、流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比又はリーンであると、ほとんどH₂を生成しない。

【0023】

具体的には、図2に示されるように、水素生成触媒22で単位時間当たり生成されるH₂の量、即ち生成H₂量は流入する排気ガスの空燃比がリッチになればなるほど、多くなる。水素生成触媒22内でどのようにしてH₂が生成されるかは必ずしも明らかにされていないけれども、主として水蒸気改質(H C + H₂ O → C O₂ + H₂)によるものと考えられている。

20

【0024】

一方、パティキュレートフィルタ23bの隔壁上即ち例えれば隔壁の両側面及び細孔内壁面上には、N O_x触媒23がそれぞれ担持されている。このN O_x触媒23は例えればアルミニナを担体とし、この担体上に例えればカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金P t、パラジウムP d、ロジウムRh、イリジウムIrのような貴金属とが担持されている。

【0025】

N O_x触媒は流入する排気ガスの平均空燃比がリーンのときにはN O_xを蓄え、流入する排気ガスの空燃比が低下したときに排気ガス中に還元剤が含まれていると蓄えているN O_xを還元して蓄えているN O_xの量を減少させる蓄積還元作用を行う。

30

【0026】

N O_x触媒の蓄積還元作用の詳細なメカニズムについては完全には明らかにされていない。しかしながら、現在考えられているメカニズムを、担体上に白金P t及びバリウムBaを担持させた場合を例にとって簡単に説明すると次のようになる。

40

【0027】

即ち、N O_x触媒に流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比よりもかなりリーンになると流入する排気ガス中の酸素濃度が大巾に増大し、酸素O₂がO₂⁻又はO²⁻の形で白金P tの表面に付着する。一方、流入する排気ガス中のNOは白金P tの表面に付着し白金P tの表面上でO₂⁻又はO²⁻と反応し、NO₂となる(N O + O₂ → N O₂ + O^{*}、ここでO^{*}は活性酸素)。次いで生成されたNO₂の一部は白金P t上でさらに酸化されつつN O_x触媒内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、硝酸イオンN O₃⁻の形でN O_x触媒内に拡散する。このようにしてN O_xがN O_x触媒内に蓄えられる。

【0028】

これに対し、N O_x触媒に流入する排気ガスの空燃比がリッチ又は理論空燃比になると、排気ガス中の酸素濃度が低下してNO₂の生成量が低下し、反応が逆方向(N O₃⁻ → N O + 2 O^{*})に進み、斯くしてN O_x触媒内の硝酸イオンN O₃⁻がNOの形でN O_x触媒から放出される。この放出されたN O_xは排気ガス中に還元剤即ちH C, COが含まれているとこれらH C, COと反応して還元せしめられる。このようにして白金P tの表面

50

上に NO_x が存在しなくなると NO_x 触媒から次から次へと NO_x が放出されて還元され、 NO_x 触媒内に蓄えられている NO_x の量が次第に減少する。

【0029】

なお、硝酸塩を形成することなく NO_x を蓄え、 NO_x を放出することなく NO_x を還元することも可能である。また、活性酸素 O^* に着目すれば、 NO_x 触媒は NO_x の蓄積及び放出に伴って活性酸素 O^* を生成する活性酸素生成触媒と見ることもできる。

【0030】

図1に示される内燃機関はリーン空燃比のもとでの燃焼が継続して行われており、従って水素生成触媒22内及び NO_x 触媒23内を流通する排気ガスの空燃比はリーンに維持されている。その結果、排気ガス中の NO_x は NO_x 触媒23内に蓄えられる。

10

【0031】

時間の経過と共に NO_x 触媒23内の蓄積 NO_x 量は次第に増大する。そこで本発明による実施例では、例えば NO_x 触媒23内の蓄積 NO_x 量QNが許容量QNUを越えたときには NO_x 触媒23内に蓄えられている NO_x を還元し NO_x 触媒23内の蓄積 NO_x 量を減少させるために、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比を一時的にリッチに切り替える蓄積 NO_x 量減少制御を行うようにしている。

【0032】

ところで、排気ガス中にはイオウ分が SO_x の形で含まれており、 NO_x 触媒23内には NO_x ばかりでなく SO_x も蓄えられる。この SO_x の NO_x 触媒23内への蓄積メカニズムは NO_x の蓄積メカニズムと同じであると考えられる。即ち、担体上に白金Pt及びバリウムBaを担持させた場合を例にとって簡単に説明すると、 NO_x 触媒23に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには上述したように酸素 O_2 が O_2^- 又は O^{2-} の形で白金Ptの表面に付着しており、流入する排気ガス中の SO_2 は白金Ptの表面に付着し白金Ptの表面上で O_2^- 又は O^{2-} と反応し、 SO_3 となる。次いで生成された SO_3 は白金Pt上でさらに酸化されつつ NO_x 触媒23内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、硫酸イオン SO_4^{2-} の形で NO_x 触媒23内に拡散する。この硫酸イオン SO_4^{2-} は次いでバリウムイオン Ba^{+} と結合して硫酸塩 BaSO_4 を生成する。

20

【0033】

この硫酸塩 BaSO_4 は分解しにくく、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比をただ単にリッチにしても NO_x 触媒23内の硫酸塩 BaSO_4 の量は減少しない。このため、時間が経過するにつれて NO_x 触媒23内の硫酸塩 BaSO_4 の量が増大し、その結果 NO_x 触媒23が蓄えうる NO_x の量が減少することになる。

30

【0034】

ところで、排気ガス中にはイオウ分が SO_x の形で含まれており、 NO_x 触媒23内には NO_x ばかりでなく SO_x も蓄えられる。この SO_x の NO_x 触媒23内への蓄積メカニズムは NO_x の蓄積メカニズムと同じであると考えられる。即ち、担体上に白金Pt及びバリウムBaを担持させた場合を例にとって簡単に説明すると、 NO_x 触媒23に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには上述したように酸素 O_2 が O_2^- 又は O^{2-} の形で白金Ptの表面に付着しており、流入する排気ガス中の SO_2 は白金Ptの表面に付着し白金Ptの表面上で O_2^- 又は O^{2-} と反応し、 SO_3 となる。次いで生成された SO_3 は白金Pt上でさらに酸化されつつ NO_x 触媒23内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、硫酸イオン SO_4^{2-} の形で NO_x 触媒23内に拡散する。この硫酸イオン SO_4^{2-} は次いでバリウムイオン Ba^{+} と結合して硫酸塩 BaSO_4 を生成する。

40

【0035】

この硫酸塩 BaSO_4 は分解しにくく、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比をただ単にリッチにしても NO_x 触媒23内の硫酸塩 BaSO_4 の量は減少しない。このため、時間が経過するにつれて NO_x 触媒23内の硫酸塩 BaSO_4 の量が増大し、その結果 NO_x 触媒23が蓄えうる NO_x の量が減少することになる。

【0036】

ところが、 NO_x 触媒23の温度を例えば550°C以上に維持しつつ NO_x 触媒23に流

50

入する排気ガスの平均空燃比を理論空燃比又はリッチにすると、 NO_x 触媒23内の硫酸塩BaSO₄が分解する。即ち、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガス平均空燃比が理論空燃比又はリッチにされたときに、排気ガス中に比較的多量のH₂が含まれている場合には、主としてH₂が硫酸塩BaSO₄の還元剤として作用する。この場合、硫酸塩BaSO₄はH₂によって硫化水素H₂Sに分解され、主としてH₂Sの形で NO_x 触媒23から排出される。これに対し、排気ガス中にH₂がほとんど含まれておらずHC、COが含まれている場合には、硫酸塩BaSO₄はこれらHC、COによってSO₃に分解され、この分解されたSO₃は排気ガス中のHC、COと反応してSO₂に還元せしめられ、SO₂の形で NO_x 触媒23から排出される。

【0037】

10

いずれにしても、 NO_x 触媒23内に硫酸塩BaSO₄の形で蓄えられているSO_xの量が次第に減少する。

【0038】

そこで本発明による実施例では、例えば NO_x 触媒23内の蓄積SO_x量が許容量を越えたときには、 NO_x 触媒23内の蓄積SO_x量を減少させるために、 NO_x 触媒23の温度を要求温度T_S例えば550°C以上に維持する昇温制御を行いつつ、 NO_x 触媒23に流入する排気ガスの平均空燃比を理論空燃比又はリッチに維持する蓄積SO_x量減少制御を行うようにしている。

【0039】

20

なお、上述した昇温制御を実行するために、例えば内燃機関から排出される排気ガスの温度を上昇させて NO_x 触媒23の温度を上昇させることができる。或いは、例えば NO_x 触媒23の上流端に電気ヒータを配置して電気ヒータにより NO_x 触媒23又は NO_x 触媒23に流入する排気ガスを加熱することもできるし、 NO_x 触媒23上流の排気通路内に燃料を二次的に噴射してこの燃料を燃焼させることにより NO_x 触媒23を加熱することもできる。

【0040】

図3は NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの平均空燃比が一定のリッチになるように、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガス中に様々な還元剤を供給した場合の、 NO_x 触媒23の蓄積SO_x量の単位時間当たりの減少分、即ち減少SO_x量を示す実験結果である。図3において、TEXは NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの温度を表している。

30

【0041】

図3からわかるように、排気ガス中にH₂を供給すると、一酸化炭素COやプロパンC₃H₆を用いた場合よりも、減少SO_x量がかなり多くなり、しかも蓄積SO_x量が減少し始める温度TEXが低くなる。

30

【0042】

従って、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガス中にH₂が含まれていると、蓄積SO_x量減少制御を比較的低い温度において、速やかに完了できるということになる。

【0043】

40

さて、本発明による実施例では、蓄積NO_x量減少制御を行うべきときには、下流側HC供給ノズル30dから、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの空燃比がリッチになるように、HCが供給される。この場合、図4(A)に示されるように水素生成触媒22内を流通する排気ガスの平均空燃比はリーンに維持されながら、 NO_x 触媒23内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられる。従って、 NO_x 触媒23内に比較的多量のHCが流入し、このHCにより NO_x 触媒23内のNO_xが還元され、斯くして NO_x 触媒23内の蓄積NO_x量が減少せしめられる。

【0044】

一方、蓄積SO_x量減少制御を行うべきときには、上流側HC供給ノズル30uから、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチになるように、HCが供給される。その結果、図4(B)に示されるように水素生成触媒22内に多量のHCが流入し、このHCの一部からH₂が生成される。このH₂と残りのHCとは次いで NO_x 触媒2

50

3 内に流入する。このとき、 NO_x 触媒 2 3 内に流入する排気ガスの平均空燃比はリッチに維持されており、従ってこれら H_2 及び HC 、主として H_2 により硫酸塩 Ba SO_4 が分解され、斯くして NO_x 触媒 2 3 内の蓄積 SO_x 量が減少せしめられる。

【0045】

このように蓄積 SO_x 量減少制御を行うべきときに上流側 HC 供給ノズル 3 0 u から HC を供給するようにすると、 NO_x 触媒 2 3 内に流入する排気ガス中に H_2 が含まれることになる。流入する排気ガス中に H_2 が含まれていると、図 3 を参照して説明したように硫酸塩が比較的容易に分解され、従って蓄積 SO_x 量減少制御を速やかに完了することができる。また、昇温制御における要求温度を低くすることもできる。なお、図 4 に示される HC 量及び H_2 量はそれぞれの増減の傾向を表すに過ぎない。

10

【0046】

ところが、上流側 HC 供給ノズル 3 0 u から HC を供給すると、この HC の一部が水素生成触媒 2 2 内で流入する排気ガス中の酸素 O_2 と反応するので、この分だけ HC を有効に利用することができない。一方、 NO_x 触媒 2 3 内に蓄えられている NO_x は HC でもって比較的容易に還元される。

【0047】

そこで本発明による実施例では、蓄積 NO_x 量減少制御を行うべきときには下流側 HC 供給ノズル 3 0 d から HC を供給するようにしている。図 4 に示される例では、蓄積 SO_x 量減少制御において水素生成触媒 2 2 内に流入する排気ガスのリッチ度合いの方が、蓄積 NO_x 量減少制御において NO_x 触媒 2 3 内に流入する排気ガスのリッチ度合いよりも大きくなっている。

20

【0048】

従って、一般的に言うと、蓄積 SO_x 量減少制御を行うべきときには、排気ガス中に HC を供給すると共に、 HC を含む排気ガスを水素生成触媒 2 2 に接触させた後に NO_x 触媒 2 3 内に流入せしめ、蓄積 NO_x 量減少制御を行うべきときには、排気ガス中に HC を供給すると共に、 HC を含む排気ガスを水素生成触媒 2 2 に接触させることなく NO_x 触媒 2 3 内に流入せしめているということになる。

【0049】

一方、上流側 HC 供給ノズル 3 0 u から HC を供給すると、主として H_2 が還元剤として作用し、下流側 HC 供給ノズル 3 0 d から HC を供給すると HC が還元剤として作用する。そうすると、本発明による実施例のように HC を供給するのに用いられる HC 供給ノズル 3 0 u, 3 0 d を切り替えるということは、 NO_x 触媒 2 3 に供給される還元剤の種類を切り替えているという見方もできる。

30

【0050】

図 5 は上述した HC 供給制御を実行するためのルーチンを示している。このルーチンは予め定められた設定時間毎の割り込みによって実行される。

【0051】

図 5 を参照すると、まずステップ 1 0 0 では NO_x 触媒 2 3 の蓄積 SO_x 量減少制御を行うべきか否かが判別される。本発明による実施例では、 NO_x 触媒 2 3 内の蓄積 SO_x 量が許容量を越えてから、蓄積 SO_x 量が下限値例えればほぼゼロになるまで、蓄積 SO_x 量減少制御を行うべきと判断される。蓄積 SO_x 量減少制御を行うべきでないときには次いでステップ 1 0 1 に進み、 NO_x 触媒 2 3 の蓄積 NO_x 量減少制御を行うべきか否かが判別される。本発明による実施例では、 NO_x 触媒 2 3 内の蓄積 NO_x 量が許容量を越えてから、蓄積 NO_x 量が下限値例えればほぼゼロになるまで、蓄積 NO_x 量減少制御を行うべきと判断される。蓄積 NO_x 量減少制御を行うべきでないときには処理サイクルを終了し、 NO_x 触媒 2 3 の蓄積 NO_x 量減少制御を行うべきときには次いでステップ 1 0 2 に進み、下流側 HC 供給ノズル 3 0 d から HC が供給される。一方、蓄積 SO_x 量減少制御を行うべきときにはステップ 1 0 0 からステップ 1 0 3 に進み、上流側 HC 供給ノズル 3 0 u から HC が供給される。

40

【0052】

50

次に、本発明による別の実施例を説明する。この別の実施例でも、蓄積 SO_x 量減少制御を行うべきときには上流側 HC 供給ノズル 30u から HC が供給される。

【0053】

しかしながら、蓄積 SO_x 量減少制御が開始されてから一定時間の間は下流側 HC 供給ノズル 30d から HC が供給され、 NO_x 触媒 23 の温度 T が高いときにも下流側 HC 供給ノズル 30d から HC が供給される。これは次の理由による。

【0054】

上述したように、上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給しながら蓄積 SO_x 量減少制御を行うと、 NO_x 触媒 23 からイオウが H_2S の形で排出されると考えられている。図 6 及び図 7 は、上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給しながら蓄積 SO_x 量減少制御を行ったときに、 NO_x 触媒 23 から単位時間当たり排出される H_2S の量、即ち排出 H_2S 量を示している。図 6 は NO_x 触媒 23 内に流入する排気ガスの平均空燃比をリッチに切り替えてからの排出 H_2S 量の経時変化を示しており、図 7 は NO_x 触媒 23 の温度 T の変化に対する排出 H_2S 量の変化を示している。なお、図 6 の矢印 X は NO_x 触媒 23 内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられた時期を示している。

【0055】

図 6 に示されるように、 NO_x 触媒 23 内に流入する排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられると、即ち蓄積 SO_x 量減少制御が開始されると、排出 H_2S 量は急激に増大してピークに達し、次いで時間の経過と共に減少していく。この場合、概略的に言うと、排気ガスの平均空燃比がリッチに切り替えられてから時間 t S の間は排出 H_2S 量が許容最大量 U L よりも多くなる。

【0056】

また、図 7 に示されるように、 NO_x 触媒 23 の温度 T が高くなるにつれて排出 H_2S 量が多くなり、 NO_x 触媒温度 T が上限温度 T U を越えると排出 H_2S 量が許容最大量 U L よりも多くなる。

【0057】

一方、下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給したときには、 NO_x 触媒 23 内の SO_x は SO_2 の形で NO_x 触媒 23 から排出され、 H_2S の形ではほとんど排出されない。

【0058】

そこで、蓄積 SO_x 量減少制御が開始されてから時間 t S だけ経過するまでの間、及び NO_x 触媒 23 の温度 T が上限温度 T U よりも高いときには、下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給するようにしている。

【0059】

従って、一般的に言うと、蓄積 SO_x 量減少制御を行うために HC を供給する HC 供給ノズルを、 NO_x 触媒 23 の温度 T 又は蓄積 SO_x 量減少制御が開始されてからの経過時間に応じて、上流側 HC 供給ノズル 30u と下流側 HC 供給ノズル 30dとの間で選択的に切り替えているということになる。

【0060】

その上で、 NO_x 触媒 23 の温度 T が、排出 H_2S 量が許容最大量 U L になる上限温度 T U よりも低いときには蓄積 SO_x 量減少制御を行うために上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給し、 NO_x 触媒 23 の温度 T が上限温度 T U よりも高いときには蓄積 SO_x 量減少制御を行うために下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給するようにしているということになる。

【0061】

或いは、蓄積 SO_x 量減少制御が開始されてからの経過時間が、排出 H_2S 量が許容最大量 U L を越える時間 t S よりも短いときには蓄積 SO_x 量減少制御を行うために下流側 HC 供給ノズル 30d から HC を供給し、蓄積 SO_x 量減少制御が開始されてから時間 t S だけ経過したときには蓄積 SO_x 量減少制御を行うために上流側 HC 供給ノズル 30u から HC を供給するようにしているということになる。

10

20

30

40

50

【0062】

図8は上述した別の実施例によるH C供給制御を実行するためのルーチンを示している。このルーチンは予め定められた設定時間毎の割り込みによって実行される。

【0063】

図8を参照すると、まずステップ120ではNO_x触媒23の蓄積SO_x量減少制御を行うべきか否かが判別される。蓄積SO_x量減少制御を行うべきでないときには次いでステップ121に進み、NO_x触媒23の蓄積NO_x量減少制御を行うべきか否かが判別される。蓄積NO_x量減少制御を行うべきでないときには処理サイクルを終了し、蓄積NO_x量減少制御を行うべきときには次いでステップ122に進み、蓄積NO_x量減少制御を行うために下流側H C供給ノズル30dからH Cが供給される。

10

【0064】

一方、蓄積SO_x量減少制御を行うべきときにはステップ120からステップ123に進み、NO_x触媒23の蓄積SO_x量減少制御が開始されてから時間tSだけ経過したか否かが判別される。時間tSだけ経過していないときには次いでステップ122に進み、蓄積SO_x量減少制御を行うために下流側H C供給ノズル30dからH Cが供給される。時間tSだけ経過したときには次いでステップ124に進み、NO_x触媒23の温度Tが上限温度TU以下であるか否かが判別される。T ≤ TUのときには次いでステップ125に進み、蓄積SO_x量減少制御を行うために上流側H C供給ノズル30uからH Cが供給される。これに対し、T > TUのときには次いでステップ122に進み、蓄積SO_x量減少制御を行うために下流側H C供給ノズル30dからH Cが供給される。

20

【0065】

これまで述べてきた本発明による各実施例では、蓄積SO_x量減少制御を行うべきときには、上流側H C供給ノズル30uのみからH Cを供給するようにしている。しかしながら、蓄積SO_x量減少制御を行うべきときに、上流側H C供給ノズル30uと下流側H C供給ノズル30dとの両方からH Cを供給することもできる。

30

【0066】

また、これまで述べてきた本発明による各実施例では、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの空燃比をリッチにするために上流側H C供給ノズル30uからH Cを供給するようにしている。しかしながら、燃焼室5から排出される排気ガスの空燃比をリッチにすることにより、水素生成触媒22内に流入する排気ガスの空燃比をリッチにすることもよい。この場合、燃焼室5内で燃焼せしめられる混合気の空燃比をリッチにすることもできるし、又は膨張行程又は排気行程に燃料噴射弁6から一次的に燃料を噴射することもできる。

【0067】**【発明の効果】**

簡単な構成でもって、NO_x触媒内に蓄えられているイオウの量を速やかに減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関の全体図である。

40

【図2】水素生成触媒の生成H₂量を示す線図である。

【図3】NO_x触媒の減少SO_x量を示す線図である。

【図4】本発明による実施例を説明するための線図である。

【図5】本発明の実施例によるH C供給制御ルーチンを示すフローチャートである。

40

【図6】NO_x触媒の排出H₂S量を示す線図である。

【図7】NO_x触媒の排出H₂S量を示す線図である。

【図8】本発明の別の実施例によるH C供給制御ルーチンを示すフローチャートである。

【符号の説明】

1…機関本体

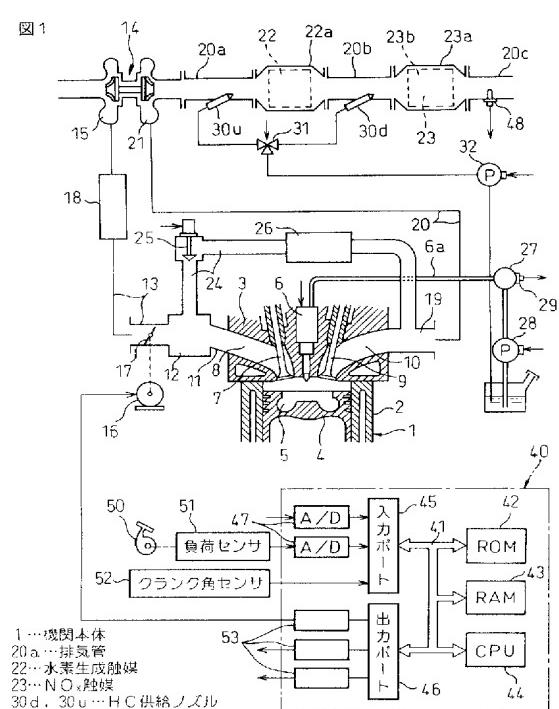
20a…排気管

22…水素生成触媒

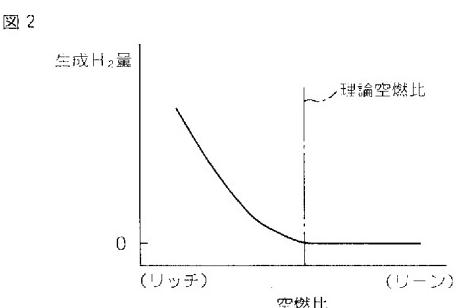
50

2 3 … N O_x 触媒
3 0 u , 3 0 d … H C 供給ノズル

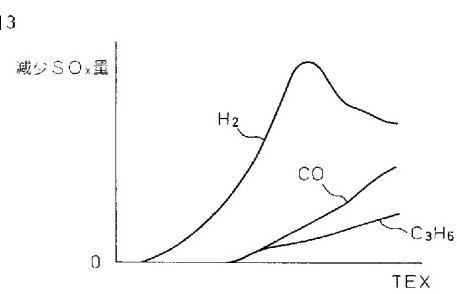
【図 1】



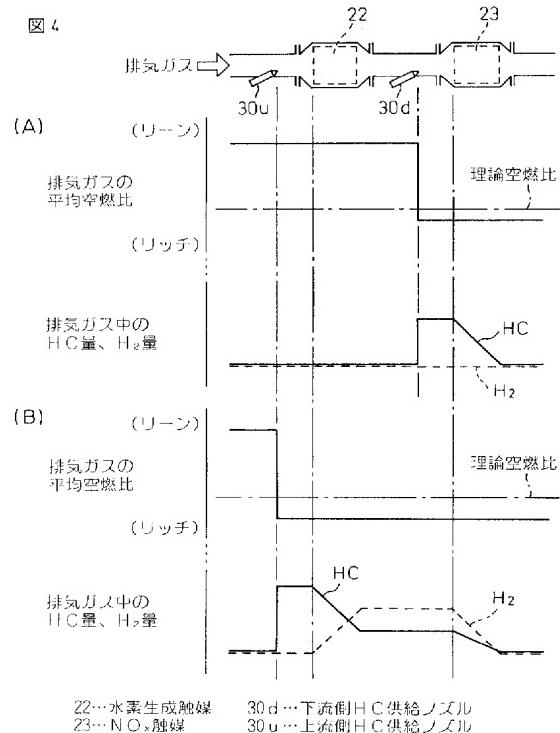
【図 2】



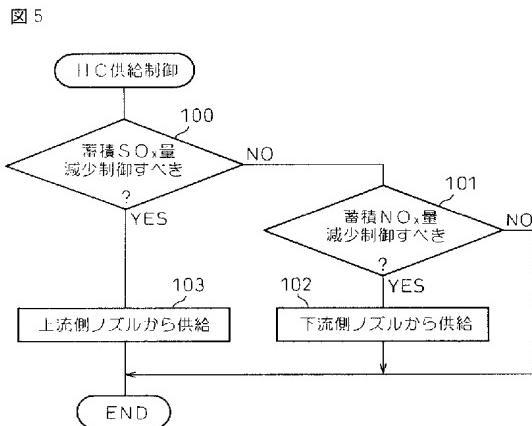
【図 3】



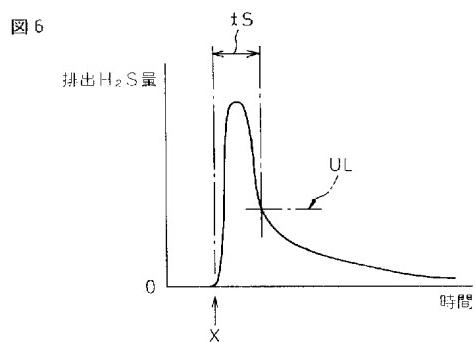
【図 4】



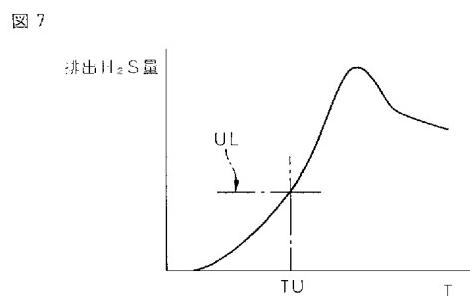
【図 5】



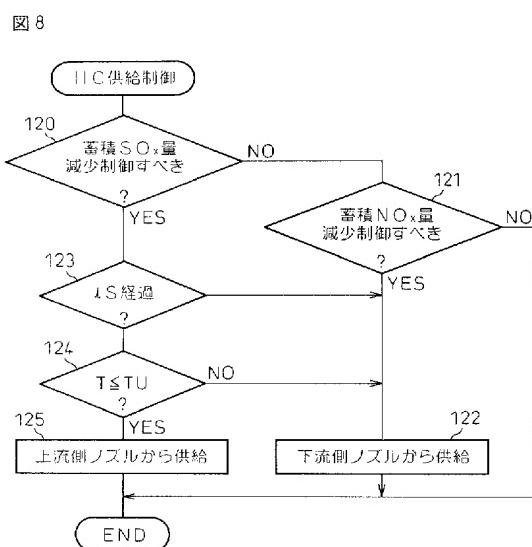
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. C1. ⁷	F I	テーマコード (参考)
F O 1 N 3/28	F O 1 N 3/24	R
F O 2 D 41/04	F O 1 N 3/28	3 0 1 C
	F O 1 N 3/28	3 0 1 G
	F O 2 D 41/04	3 0 5 A

F ターム(参考) 3G091 AA10 AA11 AA17 AA18 AB05 AB06 AB13 AB15 BA11 BA14
BA15 CA16 CA18 CA19 CA26 EA07 FC01 GB02W GB03W GB04W
GB05W GB06W GB09X GB17X HA08
3G301 HA02 HA11 HA13 HA15 JA21 JA24 JA25 JA26 JA33 PB08Z
PE03Z PF03Z

PAT-NO: JP02004068623A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004068623 A
TITLE: EXHAUST EMISSION CONTROL
DEVICE AND EXHAUST GAS
PURIFICATION METHOD OF
INTERNAL COMBUSTION ENGINE
PUBN-DATE: March 4, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OHASHI, NOBUMOTO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA MOTOR CORP	N/A

APPL-NO: JP2002225219

APPL-DATE: August 1, 2002

INT-CL (IPC): F01N003/08 , F01N003/02 ,
F01N003/18 , F01N003/20 ,
F01N003/24 , F01N003/28 ,
F02D041/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To rapidly reduce the amount of sulfur accumulated in an NOx catalyst with simple constitution.

SOLUTION: In an exhaust passage of an internal combustion engine where combustion is kept under a lean air fuel ratio, a hydrogen generating catalyst 22 for generating hydrogen out of hydrocarbon in the exhaust gas flowed when the air fuel ratio of the exhaust gas flowed is rich, and the NOx catalyst 23 is arranged in the exhaust passage at the downstream of the hydrogen generating catalyst 22. When the amount of the accumulated NOX in the NOX catalyst 23 is reduced, hydrocarbon is fed from an HC feeding nozzle 30d at the downstream side to change the air fuel ratio of the exhaust gas flowed into the NOX catalyst 23 for a rich one. When the amount of the accumulated Sox in the NOx catalyst 23 is reduced, hydrocarbon is fed from the HC feeding nozzle 30u at the upstream side to change the air fuel ratio of the exhaust gas flowed into the hydrogen generating catalyst 22 for the rich one. This makes hydrogen H₂ be contained in the exhaust gas flowed into the NOX catalyst 23.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO